



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2000256531 A**(43) Date of publication of application: **19 . 09 . 00**

(51) Int. Cl.

C08L 53/00
C08K 3/34
 //(C08L 53/00 , C08L 23:16 , C08L 23:08) , (C08L 53/00 , C08L 23:12 , C08L 23:16 , C08L 23:08) , (C08L 53/00 , C08L 23:16 , C08L 53:02 , C08L 23:08) , (C08L 53/00 , C08L 23:16 , C08L 23:14 , C08L 23:08)

(21) Application number: **11059340**(22) Date of filing: **05 . 03 . 99**(71) Applicant: **GRAND POLYMER:KK**(72) Inventor: **FUKUI KOJI**
MATSUMURA TAKENOBU(54) **POLYOLEFIN-BASED COMPOSITION**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a polyolefin-based composition which has improved rigidity and excellent impact resistance at low temperatures by compounding a specific propylene block copolymer, a specific ethylene- α -olefin-nonconjugated diene copolymer rubber and the like.

SOLUTION: This polyolefin-based composition comprises (A) 50-70 wt.% of a propylene block copolymer comprising 7-15 wt.% of a random copolymer component and polypropylene component, (B) 4-20 wt.% of an ethylene- α -olefin- nonconjugated diene copolymer rubber

having an iodine value of 15-35, (C) 1-22 wt.% of a copolymer rubber which comprises ethylene and a \equiv 3C α -olefin and contains 30-90 wt.% of ethylene structural units, and (D) 10-30 wt.% of talc. The random copolymer component in the component A has an intrinsic viscosity of 5-11 dl/g, contains ethylene structural units in an amount of 15-32 wt.%, is soluble in p-xylene at room temperature, and comprises ethylene and a \equiv 3C α -olefin. The polypropylene component in the component A is a melt flow rate of 100-300 g/10 min and has an isotactic pentad fraction of \equiv 0.975 in the propylene chain.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-256531

(P2000-256531A)

(43) 公開日 平成12年9月19日 (2000. 9. 19)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テーマコード(参考)

C 0 8 L 53/00

C 0 8 L 53/00

4 J 0 0 2

C 0 8 K 3/34

C 0 8 K 3/34

// (C 0 8 L 53/00

23: 16

23: 08)

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平11-59340

(22) 出願日

平成11年3月5日 (1999. 3. 5)

(71) 出願人 596059945

株式会社グラントポリマー

東京都中央区京橋一丁目18番1号

(72) 発明者 福井 康治

山口県宇部市西本町1丁目12番32号 宇部

興産株式会社高分子研究所内

(72) 発明者 松村 武宣

山口県宇部市西本町1丁目12番32号 宇部

興産株式会社高分子研究所内

(74) 代理人 100092820

弁理士 伊丹 勝

Fターム(参考) 4J002 BB052 BB053 BB102 BB124

BB145 BB152 BB153 BP015

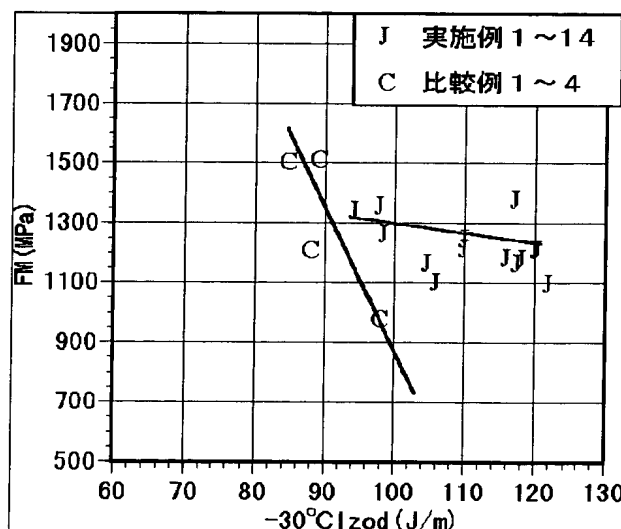
BP021 BP031 DJ046

(54) 【発明の名称】 ポリオレフィン系組成物

(57) 【要約】

【課題】 剛性が向上しながら低温耐衝撃性に優れたポリオレフィン系組成物を提供する。

【解決手段】 (A) 特定のエチレンと炭素数3以上の α -オレフィンからなるランダム共重合成分を7~15重量%含有する特定のプロピレンブロック共重合体を50~70重量%、(B) ヨウ素価が15~35であるエチレン- α -オレフィン-非共役ジエン共重合体ゴムを4~20重量%、(C) 特定のエチレン- α -オレフィン共重合体ゴムを1~22重量%、及び、(D) タルクを10~30重量%からなるポリオレフィン組成物。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 極限粘度 $[\eta]$ が5~11 dl/g、かつエチレンの構成単位が15~32重量%である室温P-キシレン可溶成分としてのエチレンと炭素数3以上の α -オレフィンからなるランダム共重合成分を7~15重量%含有し、ポリプロピレン成分のメルトフローレートが100~300 g/10分で、かつプロピレン連鎖のアイソタクチックペンタッド分率が0.975以上であるプロピレンブロック共重合体を50~70重量%、(B) ヨウ素価が15~35であるエチレン- α -オレフィン-非共役ジエン共重合体ゴムを4~20重量%、(C) エチレンと炭素数3以上の α -オレフィンからなり、エチレン構成単位が30~90重量%からなるエチレン- α -オレフィン共重合体ゴムを1~22重量%、及び、(D) タルクを10~30重量%含むポリオレフィン組成物。

【請求項2】 請求項1記載のポリオレフィン組成物において、前記プロピレンブロック共重合体に代えて、前記プロピレンブロック共重合体と、メルトフローレートが120~850 g/10分であり、かつプロピレン連鎖のアイソタクチックペンタッド分率が0.975以上であるアイソタクチックポリプロピレンとの混合物を50~70重量%含むポリオレフィン組成物。

【請求項3】 請求項1又は請求項2記載のポリオレフィン組成物において、前記エチレン- α -オレフィン共重合体ゴムに代えて、前記エチレン- α -オレフィン共重合体ゴムに、スチレン構成単位が10~70重量%であるスチレン-ブタジエンブロック共重合体水素添加物及びスチレン-イソプレネンブロック共重合体水素添加物のうち少なくとも一つの水素添加物を加えた混合物を1~22重量%含む、該混合物は、前記水素添加物を0.5~20重量%含むポリオレフィン組成物。

【請求項4】 請求項1又は請求項2記載のポリオレフィン組成物において、前記エチレン- α -オレフィン共重合体ゴムに代えて、前記エチレン- α -オレフィン共重合体ゴムと、プロピレンと炭素数4以上の α -オレフィンの共重合体からなりプロピレン構成単位が50~90重量%であるプロピレン- α -オレフィン共重合体ゴムとの混合物1~22重量%含む、該混合物は、前記プロピレン- α -オレフィン共重合体を3~10重量%含むポリオレフィン組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は良好な曲げ弾性率と低温耐衝撃性を有すると共に、高流動性のために成形性に優れたポリオレフィン組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 ポリプロピレンは、汎用樹脂の中では高融点であるため耐熱性に優れ、かつ、剛性が高く、かつ、軽量であることから自動車、電機部品等多くの産業

分野で広く利用されている。しかしながらポリプロピレンは低温耐衝撃性が劣る欠点を持っている。

【0003】 このため、従来からポリプロピレンの低温耐衝撃性を向上させる手段として、2次転移点が約-50℃以下のゴムの性質を有するポリマーをポリプロピレンに混練りする方法が採用されていた。かかるゴムの性質を有するポリマーとしては、エチレン- α -オレフィン共重合体が用いられ、これらは一般的に非晶質又は低結晶性である。

【0004】 例えば、特公昭58-25693号公報、特公昭58-3459号公報には、結晶性ポリプロピレンとブテン-1含量が15モル%以下のエチレン-ブテン-1共重合体を含む組成物が開示されているが、低温における耐衝撃性は低い。又、特公昭63-42929号公報にもエチレン-ブテン-1共重合体を含むポリプロピレン組成物が開示されているが、この場合も耐衝撃性は向上するものの耐熱性が不十分である。

【0005】 上記のようなゴム状物質を添加する場合には、その添加量増加により低温耐衝撃性と破断伸びは向上するものの、ゴム状物質を多量に含有する場合は得られる組成物の剛性、熱変形温度および表面硬度が大きく低下してしまうという新たな問題が発生する。このためゴム状物質の添加量にも限界があり、剛性を維持するためタルク等の無機充填剤を同時に添加する方法が一般的である。例えば特開昭60-58459号公報、特開昭60-60145号公報、特開昭62-235350号公報、特開昭63-122751号公報、特開平1-149845号公報、特開平1-204947号公報、特開平1-271450号公報などがある。

【0006】 しかしながら、これらの組成物のタルク添加による剛性の向上はあっても添加量に限界があつて、高添加量では靱性が無くなり、ゴム添加効果である耐衝撃性、破断伸びが損なわれるため、高剛性、破断伸びと耐衝撃性の性質を両立させる効果は低い。

【0007】 特開平10-139959号公報ではゴム成分としてエチレン-オクテン共重合体を用い、タルクを添加することで曲げ弾性率と耐衝撃性に優れた組成物が得られるとしているが、ゴム添加量増加により脆化温度が改善され、低温耐衝撃性が向上するものの、ゴム量一定でタルク含量を増せば、破断伸びが低下するという一般的な問題点は解決していない。

【0008】 特開平9-124857号公報には、主成分として低分子量ポリプロピレン(MFR=220~335)に、メルトフローレート(MFR)が30である高分子量ポリプロピレンとタルクのマスターバッチを加えて、タルクの分散性を向上させ耐衝撃強度と破断伸びを両立できるとの開示がある。しかし、一般にポリプロピレンの分子量を上げることは大幅な破断伸び、耐衝撃性の向上をもたらすことが公知である。

【0009】 一方、曲げ弾性率や表面硬度を高く保った

まま耐衝撃性を向上させるためにはできるだけ少ないゴム量で耐衝撃性を発現させることが望ましく、添加したゴムをできるだけ微分散化することが公知の手段として一般的である。ゴム添加ポリプロピレンの微細構造を電子顕微鏡で観察するとゴム成分がポリプロピレンの海の中に島状に分散した海島構造を形成している。この島を形成しているゴム粒子によるポリプロピレンの耐衝撃性の発現は以下の様な説明が、例えば、高分子論文集、Vol. 53, No. 1, P1, P8 (1996) になされている。

【0010】即ち、微分散したゴム粒子とポリプロピレンマトリックスの弾性率差があると、外部応力の印加によりゴム粒子の周辺のポリプロピレン部分に局所的な応力集中が起こり、その応力値がポリプロピレンの降伏限界応力に達するとクレーズが発生し、クレーズ内部には延伸されたポリプロピレンのフィブリルが形成される。かようなクレーズの数多い発生は外部から印加されたエネルギーを効率的に消費し、材料の破壊に至らしめることなく衝撃エネルギーが吸収される。この場合ゴム粒子径が小さい程応力集中度は高いのでゴムがより微分散化すれば数多くのクレーズが発生し、吸収できる破壊エネルギーも増大することになる。このようなゴム粒子分散系アロイの耐衝撃性発現機構はマトリックスポリプロピレンとゴムの界面の結合力が強い事が前提である。そのために、両者の界面の結合力を増すためにプロピレンブロック共重合体中の EPR (エチレン-プロピレンラバー) 成分を相溶化剤として用いる方法も公知である (例えば特開平 9-165479 号公報)。

【0011】しかしながら、添加するゴム量を必要最低限に押さえたとしても、成形品の剛性や表面硬度を実用範囲にするためにはタルクの添加が避けられない。タルクの添加量が多くなるとゴムで補償できないほどにもろくなり破断伸びも低下して実用範囲からはずれる。従って、タルクの添加によるもろさの発現を低減する方法が要望されていた。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の問題点を解決し、剛性が向上しながら低温耐衝撃性に優れたポリオレフィン系組成物を提供することを目的とする。

【0013】

【問題点解決のための技術的手段】タルクを添加すると耐衝撃性の低下、破断伸びの低下が起こる原因は、無機物のタルクと有機物のポリプロピレンの界面で結合がないことである。ポリプロピレンとタルクのみからなる成型物は、わずかな変形で破断してしまい破壊伸びは急激に減少する。これは結合力の無いタルクとポリプロピレンの界面で剥離が起こることによって大きなクラックが発生し、この大きなクラック部分に更に応力が集中するため、容易に致命的な破壊に至ってしまうことに原因がある。射出成形物の表面では、鱗片状タルクは金型面に平行に面配向して補強効果が得られるが、成形物内部では

ファウンテンフローにより射出方向に垂直な面内に配向しやすい。従って引張応力に対して直角な面内に面配向したタルクは極めて界面剥離が起こりやすくクラックを形成しやすい。

【0014】タルク粉末の界面改質としてシランカップリング剤等のカップリング剤で表面を改質してポリマーとの界面力向上を試みた例はあるが、タルクの場合はその効果は僅少である。このため、タルクとポリプロピレンの界面のクラック発生を防止する方法は発見されていない。

【0015】本発明者らは、分子鎖中に非共役二重結合をもち特定のヨウ素価を有するエチレン- α -オレフィン-非共役ジエン共重合体ゴムが特異的にタルクと結合力を有することを見いだした。即ち、プロピレンブロック共重合体単独あるいは高結晶性低分子量ポリプロピレンとの混合物に、タルクと特定のヨウ素価を有するエチレン- α -オレフィン-非共役ジエン共重合体ゴムを混練り配合すると、ヨウ素価の増加に従ってポリプロピレンとタルクの界面にゴム成分が介在するようになる。一般的にこれらエチレン- α -オレフィン-非共役ジエン共重合体ゴム中の二重結合量は含有する非共役ジエン成分の重量%あるいはヨウ素価によって表現される。特定のヨウ素価を有するエチレン- α -オレフィン-非共役ジエン共重合体ゴムはタルクと結合力を有すると同時に、成分中の α -オレフィンの含量が適切な範囲ではポリプロピレンとの相溶性を持つ。そのため、タルクとポリプロピレン双方に結合力を持ち、変形下においてタルクとポリプロピレン界面におけるクラックの発生を防止する効果がある。特定のヨウ素価を有するエチレン- α -オレフィン-非共役ジエン共重合体ゴムがタルクと結合力を有する理由は明確でないが、ジエン成分の非共役二重結合部分とタルク劈開面の何らかの静電的な相互作用が考えられる。

【0016】プロピレンブロック共重合体単独または該共重合体とアイソタクチックポリプロピレンのブレンド物に対して、特定のヨウ素価を持つエチレン- α -オレフィン-非共役ジエン共重合体ゴムを添加し、更に低温特性に優れたエチレン- α -オレフィン共重合ゴムとタルクを添加することで、タルク添加による剛性の向上がありながら低温耐衝撃性に優れたポリオレフィン系組成物が得られることを発見し本発明に到達した。

【0017】本発明は、(A) 極限粘度 $[\eta]$ が $5 \sim 11 \text{ dl/g}$ 、かつ、エチレンの構成単位が $15 \sim 32$ 重量%である室温 P-キシレン可溶成分としてのエチレンと炭素数 3 以上の α -オレフィンからなるランダム共重合成分を $7 \sim 15$ 重量%含有し、ポリプロピレン成分のメルトフローレートが $100 \sim 300 \text{ g/10分}$ 、かつ、プロピレン連鎖のアイソタクチックペンタッド分率が 0.975 以上であるプロピレンブロック共重合体を $50 \sim 70$ 重量%、(B) ヨウ素価が $15 \sim 35$ である

エチレン- α -オレフィン-非共役ジエン共重合体ゴムを4~20重量%、(C)エチレンと炭素数3以上の α -オレフィンからなり、エチレン構成単位が30~90重量%からなるエチレン- α -オレフィン共重合体ゴムを1~22重量%、及び、(D)タルクを10~30重量%からなるポリオレフィン組成物に関する。

【0018】また、本発明は、当該(A)成分に代えて、(A-1)極限粘度 $[\eta]$ が5~11dl/g、かつエチレンの構成単位が15~32重量%である室温P-キシレン可溶成分としてのエチレンと炭素数3以上の α -オレフィンからなるランダム共重合成分を7~15重量%含有し、ポリプロピレン成分のメルトフローレートが100~300g/10分で、かつプロピレン連鎖のアイソタクチックペンタッド分率が0.975以上であるプロピレンブロック共重合体を50~70重量%、及び、(A-2)メルトフローレートが120~850g/10分であり、プロピレン連鎖のアイソタクチックペンタッド分率が0.975以上であるアイソタクチックポリプロピレンからなる混合物を50~70重量%含むことを特徴とする上記のポリオレフィン組成物に関する。

【0019】また、本発明は、(C)成分に代えて、上記のエチレン- α -オレフィン共重合体ゴムと、スチレン構成単位が10~70重量%であるスチレン-ブタジエンブロック共重合体水素添加物及びスチレン-イソプレネンブロック共重合体水素添加物の少なくとも一つを含む混合物を1~22重量%含む、該混合物は、前記水素添加物を0.5~20重量%含むポリオレフィン組成物に関する。

【0020】また、本発明は、(C)成分に代えて、上記エチレン- α -オレフィン共重合体ゴムに、プロピレンと炭素数4以上の α -オレフィンの共重合体からなりプロピレン構成単位が50~90重量%であるプロピレン- α -オレフィン共重合体ゴムを加えた混合物を1~22重量%含む、該混合物は、上記プロピレン- α -オレフィン共重合体を3~10重量%含むポリオレフィン組成物に関する。

【0021】

【発明の実施の形態】本発明の組成物の各成分を、以下に説明する。(A)成分は、(A-1)特定のポリプロピレンブロック共重合体、又は、(A-1)該ポリプロピレンブロック共重合体と(A-2)特定のポリプロピレン重合体との混合物である。

【0022】本発明の(A-1)ポリプロピレンブロック共重合体は、室温p-キシレン可溶成分として、以下の特性を有するエチレンと炭素数3以上の α -オレフィンからなるランダム共重合体成分を7~15重量%、好ましくは、9~13重量%含有する。すなわち、常温P-キシレン可溶成分の極限粘度 $[\eta]$ が5~11dl/g、好ましくは、6~10dl/gで、エチレンの構成単位

が15~32、好ましくは、18~30重量%である。

【0023】また、(A-1)は、ポリプロピレン成分がメルトフローレート(MFR)が100~350、好ましくは、120~250である。さらにプロピレン連鎖の¹³C-NMR法で求められるペンタッドアイソタクティシティーが0.975以上、好ましくは、0.980以上である。

【0024】また、(A-1)のポリプロピレン成分は、アイソタクティックポリプロピレンであり、立体規則性が高いことが必要で、低分子量(高MFR)であることと相まって結晶性の高い高剛性なポリプロピレン結晶相を形成できる。

【0025】また、ゴム部としては、エチレンと炭素数3以上の α -オレフィンからなるランダム共重合体成分であり、エチレンとプロピレンおよび/または他の α -オレフィンとの2元系あるいは3元系共重合体である。他の α -オレフィンとしては、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセンがあげられる。

【0026】2元系あるいは3元系共重合体の具体的なポリマーとしては、エチレン-プロピレンランダム共重合体、エチレン-1-ブテンランダム共重合体、エチレン-1-ペンテンランダム共重合体、エチレン-1-ヘキセンランダム共重合体、エチレン-4-メチル-1-ペンテンランダム共重合体、エチレン-1-オクテンランダム共重合体、エチレン-1-デセンランダム共重合体、エチレン-プロピレン-1-ブテンランダム共重合体、エチレン-プロピレン-1-ペンテンランダム共重合体、エチレン-プロピレン-1-ヘキセンランダム共重合体、エチレン-プロピレン-4-メチル-1-ペンテンランダム共重合体、エチレン-プロピレン-1-オクテンランダム共重合体、エチレン-プロピレン-1-デセンランダム共重合体等が挙げられる。

【0027】(A-2)は、以下の特性を有するアイソタクティックポリプロピレンである。すなわち、メルトフローレートが120~850g/10分、好ましくは、150~800g/10分で、プロピレン連鎖の¹³C-NMR法で求められるペンタッドアイソタクティシティーが0.975以上、好ましくは、0.980以上であるアイソタクチックポリプロピレン。

【0028】本発明の(B)成分のエチレン- α -オレフィン-非共役ジエン共重合体ゴムにおける α -オレフィンとしては、例えばプロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセンがあげられ、プロピレンが好ましい。 α -オレフィンとしては1種に限定されることなく、2種の α -オレフィンを含有するエチレン- α -オレフィン-非共役ジエン共重合体ゴムを含む。

【0029】非共役ジエンとしては、例えば1・4-ヘキサジエン、1・6-オクタジエン、2-メチル-1・5

10

20

30

40

50

ヘキサジエン、6-メチル-1・5ペンタジエン、7-メチル-1・6オクタジエン、シクロヘキサジエン、ジシクロペンタジエン、5-ビニルノルボルネン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-メチレン-2-ノルボルネン、5-イソプロピリデン-2-ノルボルネン、2・3-ジイソプロピリデン-5-ノルボルネン、2-エチリデン-3-イソプロピリデン-5-ノルボルネン、2-プロペニル-2-ノルボルナジエン、1・3・7-オクタトリエン、1・4・9-デカトリエンなどがあげられる。なかでも、5-エチリデン-2-ノルボルネン、1・4-ヘキサジエンおよびジシクロペンタジエンが好ましい。

【0030】エチレン- α -オレフィン-非共役ジエン共重合体ゴムの具体例としては、エチレン-プロピレン-5-エチリデン-2-ノルボルネンランダム共重合体、エチレン-プロピレン-1・4-ヘキサジエンランダム共重合体、エチレン-プロピレン-ジシクロペンタジエンランダム共重合体が挙げられる。更に α -オレフィンとして1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセンからなるエチレン- α -オレフィン-非共役ジエンランダム共重合体などが挙げられる。

【0031】具体的にはエチレン-1-ブテン-5-エチリデン-2-ノルボルネンランダム共重合体、エチレン-1-ペンテン-5-エチリデン-2-ノルボルネンランダム共重合体、エチレン-4-メチル-1-ペンテン-5-エチリデン-2-ノルボルネンランダム共重合体、エチレン-1-ヘキセン-5-エチリデン-2-ノルボルネンランダム共重合体、エチレン-1-オクテン-5-エチリデン-2-ノルボルネンランダム共重合体、エチレン-1-デセン-5-エチリデン-2-ノルボルネンランダム共重合体などがある。

【0032】例えばエチレン-プロピレン-非共役ジエンランダム共重合体ゴムはいずれもEthyleneとPropyleneとDieneがMethylene結合でつながったポリマーであるということからEPDMで総称される。これらのEPDMはバナジウム系触媒で重合したものやメタロセン系触媒で組成比を制御して重合したものを含む。

【0033】エチレン- α -オレフィン-非共役ジエン共重合体ゴムにおける非共役ジエンの含有量は、通常、ヨウ素価として表現される。本発明において、ヨウ素価は15~35、好ましくは、20~30である。ヨウ素価が15より低いとタルクとの親和性が劣るため、ポリプロピレンとタルクの界面に存在することが少なく、タルク添加による耐衝撃性の低下が著しい。ヨウ素価が35より高すぎるとゴムの硬度が増し、耐衝撃性付与のためのゴムの柔軟性が失われる。

【0034】エチレン- α -オレフィン-非共役ジエン共重合体ゴムの熔融粘度はムーニー粘度 (ML1+4 1 50

00℃)で表現される。本発明で使用する当該ゴムのムーニー粘度が35~80の範囲が好ましい。更に、45~75の範囲がより好ましい。ムーニー粘度が35を下回ると強度が低下してしまう。また、ムーニー粘度が80を越えると粘度が高すぎてゴム成分が微分散できないため、微細なタルクとポリプロピレンの界面に存在できないためタルクとポリプロピレンの界面結合力向上に寄与しない。

【0035】(C)エチレン- α -オレフィン共重合体本発明で用いられるエチレンと炭素数3以上の α -オレフィンの二元共重合体として具体的には、エチレン-プロピレンランダム共重合体、エチレン-1-ブテンランダム共重合体、エチレン-1-ペンテンランダム共重合体、エチレン-1-ヘキセンランダム共重合体、エチレン-4-メチル-1-ペンテンランダム共重合体、エチレン-1-オクテンランダム共重合体、エチレン-1-デセンランダム共重合体等があげられる。好ましくはエチレン-1-ブテンランダム共重合体 (略記号EBM)、エチレン-1-オクテンランダム共重合体 (略記号EOR) が用いられる。又、エチレン-プロピレン-炭素数4以上の α -オレフィン三元共重合体としてエチレン-プロピレン-1-ブテンランダム共重合体、エチレン-プロピレン-1-ヘキセンランダム共重合体、エチレン-プロピレン-1-オクテンランダム共重合体などが挙げられる。

【0036】更に、エチレン- α -オレフィン共重合体ゴムには原料モノマーにかかわらず、結果として共重合体組成がエチレンと炭素数3以上の α -オレフィンを有しているものを含む。これらは例えばスチレン-ブタジエンブロック共重合体水素添加物 (スチレンブロックとエチレン-ブテンブロックを有するブロック共重合体、略記号SEBS)、スチレン-イソプレンブロック共重合体水素添加物 (スチレンブロックとエチレン-プロピレンブロックを有するブロック共重合体、略記号SEPS)、ブタジエンブロック共重合体 (結晶性エチレンブロックと非晶性エチレン-ブテンブロックを有するブロック共重合体、略記号CEBC) 等が挙げられる。

【0037】エチレンと炭素数3以上の α -オレフィンのランダム共重合体においてエチレン構成単位は20~80重量%、好ましくは、30~70重量%である。エチレン構成単位がこの領域からはずれると、ガラス転移点が上昇し低温特性が低下する。

【0038】(C)成分のエチレン- α -オレフィン共重合体ゴムと混合して使用する場合はスチレン-ブタジエンブロック共重合体水素添加物やスチレン-イソプレンブロック共重合体水素添加物としては、剛性と耐熱性をより優先するためには剛直なスチレンブロックの含量の多いものを、例えば0.5~20重量%使用するのが好ましい。また、低温耐衝撃性や破断伸びをより優先するためには、低スチレンブロック含量物を使用するのが

好ましい。これらのSEBS、SEPSは剛性、耐熱性、低温耐衝撃性、破断伸びの調整のため2種類を混合使用してもかまわない。

【0039】本発明で使用するスチレンーブタジエンブロック共重合体水素添加物、スチレンーイソプレンブロック共重合体水素添加物はスチレン構成単位が10～70重量%であり、さらに好ましくは12～68重量%である。スチレン構成単位が10重量%を下回ると剛性、耐熱性を保持できず、70重量%を上回ると耐衝撃性が損なわれる。

【0040】(C)成分のエチレンー α -オレフィン共重合体ゴムに3～10重量%の範囲で混合するプロピレンー α -オレフィン共重合体ゴムは α -オレフィンの炭素数が4以上あり、プロピレン構成単位が60～95重量%であり、さらに好ましくは70～90重量%である。当該ゴムの添加量が10重量%をこえると剛性が上がりすぎ耐衝撃性が低下する。プロピレン構成単位が60重量%を下回ると剛性が向上せず、95重量%を上回るとゴム成分が固すぎ破断伸びの低下と耐衝撃性が損なわれる。

【0041】プロピレンー α -オレフィン共重合体として具体的には、プロピレンー1-ブテンランダム共重合体、プロピレンー1-ペンテンランダム共重合体、プロピレンー4-メチルー1-ペンテンランダム共重合体、プロピレンー1-ヘキセンランダム共重合体、プロピレンー1-オクテンランダム共重合体などの2元共重合体があげられる。また、ゴムの剛性を調整するために少量のエチレンを加えた三元共重合体も用いることができる。たとえばエチレンープロピレンー1-ブテンランダム共重合体ゴムがあげられる。

【0042】(D)タルク

本発明に用いるタルクは微粉末タルクが好適に用いられ、特に平均粒径が0.5～10 μ mであり、アスペクト比(即ち平板状タルクの直径/厚みの比)が5倍以上のものが望ましい。

【0043】本発明のポリオレフィン組成物の各成分の組成割合は、以下の通りである。(A)成分は、50～70重量%、好ましくは、53～65重量%である。50重量%を下回ると剛性が実用範囲を下回り、70重量%をこえると耐衝撃性が低下して剛性と耐衝撃性のバランスがくずれ好ましくない。

【0044】(A)成分として、(A-1)プロピレンブロック共重合体と(A-2)アイソタクティックポリプロピレンとの混合物を用いる目的は、本発明のポリオレフィン組成物のMFRや成型時の流動性調整用であ

メルトフローレート(MFR) : ASTM D-1238

曲げ弾性率(FM) : ASTM D-790

低温(-30℃)アイゾット衝撃強度(Izod) : ASTM D-256

【0052】表1～表3で実施例、比較例に使用した各材料の略記号の内容を示す。

*り、使用する(A-1)プロピレンブロック共重合体のMFRによって適宜(A-2)アイソタクティックポリプロピレンを添加する。

【0045】(B)成分は、4～20重量%、好ましくは、5～15重量%である。4重量%を下回るとタルクとポリプロピレン界面の補強効果が十分で耐衝撃性の向上効果が無い。また20重量%を越えると剛性が低下しすぎ、剛性と耐衝撃性のバランスが実用範囲をはずれてしまうので好ましくない。

10 【0046】(C)成分は、1～22重量%、好ましくは、2～20重量%である。添加量が22重量%を上回ると総ゴム量が過大になりポリオレフィン組成物の剛性が失われる。1重量%を下回ると耐衝撃性の向上が無くなる。

【0047】(D)成分は、10～30重量%、好ましくは、15～25重量%である。添加量が10重量%より少ないと成形物の硬度向上の効果が低く、又、30重量%を越えると成形物の硬度が上がりすぎて衝撃強度が実用レベルをはずれるので好ましくない。

20 【0048】本発明に関わるポリオレフィン系組成物は、本発明の目的を損なわない範囲で酸化防止剤、熱安定剤、核剤、紫外線吸収剤、滑剤、帯電防止剤、難燃剤、顔料、染料、タルク以外の無機充填剤、有機充填剤等を含有してよい。

【0049】本発明に係わるポリオレフィン系組成物は、少なくとも上記のようなプロピレンブロック共重合体(A)、エチレンー α -オレフィンー非共役ジエン共重合体ゴム(B)、エチレンー α -オレフィン共重合体ゴム(C)、及びタルク(D)を含む。これらの各成分の混合方法は一般的に樹脂組成物の混練り方法として用いられる二軸混練り機、バンバリーミキサーなどの混練り機を用いることができる。上記のような各組成物を混練りして得られるポリオレフィン組成物は通常ペレット状に加工されて使用される。

【0050】本発明では、ポリオレフィン組成物の製造に際して、エチレンー α -オレフィンー非共役共重合体ゴム(B)とポリプロピレン成分(A)を、あらかじめ(B)成分が高濃度になるように混合してマスターバッチを作成し、二軸混練機などで所定組成になるように希釈して、ポリオレフィン組成物を調整することが好ましい。このことにより、(B)成分のブロッキングを防止することができる。

【0051】

【実施例】各実施例、比較例にあげた各物性は以下の方法によった。

PP1、PP2 : アイソタクチックポリプロピレン

50 PBC1～PBC4 : プロピレンブロック共重合体

EPDM1～EPDM4：エチレンープロピレンー5ーエチリデンー2ーノルボルネンランダム共重合体ゴム
EPR：エチレンープロピレンランダム共重合体ゴム
EOR1、EOR2：エチレンー1ーオクテンランダム共重合体ゴム

PBM1、PBM2：プロピレンー1ーブテンランダム共重合体ゴム

SEBS：スチレンーブタジエンブロック共重合体水素添加物

SEPS：スチレンーイソプレンブロック共重合体水素添加物

【0053】ヨウ素価

プラスチックハンドブック（朝倉書店、1961年）P812記載の方法によった。即ち試料0.2～0.5gを秤量し、四塩化炭素50mlに溶解し、試薬として臭化ヨウ素10gを四塩化炭素500mlにとかし、これの約50mlを試料の四塩化炭素溶液に加えよく振とうする。暗所に約15分間放置、つぎに10%ヨウ化カリウム溶液30mlを加えさらに100mlの蒸留水を加え、0.1Nのチオ硫酸ナトリウムで滴定し、試料と反応したヨウ素の量を計算する。次に、同じ試料をフリーエ変換核磁気共鳴分光法（¹H-NMR）により残存2重結合量のモル%を測定して、先に測定したヨウ素価と¹H-NMR測定2重結合量の間の検量線を作成する。第3成分の非共役ジエンを同じくするエチレンープロピレンー非共役ジエン共重合体（例えばEPDM）についてあらかじめ作成した検量線により、未知の試料について¹H-NMR測定結果から容易にヨウ素価を求められる。

【0054】¹H-NMRの測定は日本電子製核磁気共鳴分光装置（GSX400）を使用し、積算回数64回とした。試料の溶媒は重クロロホルムを使用した。2重結合量（モル%）の算出は以下の方法によった。即ち0.5～0.95ppmをメチル基由来のピーク(A)、0.95～2.5ppmをメチレンまたはメチン基由来のピーク(B)、4.5～6.0ppmを2重結合由来のピーク(C)と推定して下記の計算式より2重結合量（モル%）を計算した。

$$2\text{重結合量（モル\%）} = 1 / \{ (B-A-8C) / 4 \} + \{ (A-3C) / 3 \} + C$$

【0055】表1には以下の実施例および比較例で用いたアイソタクチックポリプロピレンとプロピレンブロック共重合体を示す。表2には各種ヨウ素価の異なるエチレンーαーオレフィンー非共役ジエン共重合ゴムとエチレンープロピレンゴムを示す。表3には実施例、比較例に用いたエチレンーαーオレフィン共重合体ゴムを示す。

【0056】表4、表5及び表6には本発明の効果を示す実施例1～14と比較例1～4を示す。ゴム成分として、(B)エチレンーαーオレフィンー非共役ジエン共

重合ゴムとして、エチレンープロピレンー5ーエチリデンー2ーノルボルネンランダム共重合体と、(C)エチレンー1ーオクテンランダム共重合体単独あるいはプロピレンー1ーブテンランダム共重合体もしくはスチレンーブタジエンブロック共重合体水素添加物、スチレンーイソプレンブロック共重合体水素添加物を混合使用することにより、曲げ弾性率とー30℃Izodが良好にバランスしていることがわかる。(B)エチレンーαーオレフィンー非共役ジエン共重合ゴム成分としてヨウ素価が低すぎる場合は、タルクとの結合量が不足して耐衝撃強度が上がらない。又、(B)エチレンーαーオレフィンー非共役ジエン共重合体ゴムのみをゴム成分として用いたときはタルクとの結合量が多すぎタルクをほとんど包囲してしまうためタルクの弾性率向上効果が阻害されるため、曲げ弾性率が低下してしまう。

【0057】更にエチレンーαーオレフィン共重合体（例えばEOR）、あるいはエチレンープロピレン共重合体(EPR)との混合系のみをゴム成分として用いた場合には2重結合がもともと欠如しているためタルクとゴム成分間の結合力はなくタルクが単独で分散している状態となっている。従ってタルクの曲げ弾性率向上効果はあるが、耐衝撃性に劣った、固くもろい材料しか得られない。本発明のようにエチレンーαーオレフィンー非共役ジエン共重合体ゴムと低温特性のよいエチレンーαーオレフィン共重合体ゴムの混合使用により曲げ弾性率と低温耐衝撃性のバランスした材料が得られる。図1には、実施例1～14と比較例1～4を理解しやすいため曲げ弾性率とー30℃Izod強度の関係を図示している。比較例の直線より右上の領域が望ましい特性領域であり、実施例が望ましい領域にあることが明確である。

【0058】タルクとエチレンーαーオレフィンー非共役ジエン共重合体ゴムの相互作用を理解するために、差動熱量計(Differential Scanning Calorimeter、略記号としてDSC)による結晶化挙動の観察を行った。実験の背景として、タルクはポリプロピレンの結晶化核剤であり、タルクとエチレンーαーオレフィンー非共役ジエン共重合体ゴムが結合すれば、タルク表面はゴム成分で一部覆われてしまうのでタルクの本来の核剤効果が減少してしまうことになる。そこでゴム成分によるタルク表面の被覆効果があるか否かについてはDSCによる結晶化挙動を観察すれば判断できることになる。そこでタルク／プロピレンブロック共重合体（表1のPBC3）／エチレンーαーオレフィンー非共役ジエン共重合体ゴム（表2のEPDM1）混合物、タルク／プロピレンブロック共重合体（表1のPBC3）／非共役2重結合のないエチレンーαーオレフィン共重合体ゴム（表3のEOR2）の混合物、タルク／プロピレンブロック共重合体（表1のPBC3）の混合物の3種類の試料の結晶化挙動をDSCで測

定した。230℃で10分間熔融後、10℃/minで降温したときの結果を図2に示す。2重結合部分を含まないゴム混合系であるタルク/PBC3あるいはタルク/PBC3/EOR2の試料では結晶化温度が127.6℃に対して、非共役2重結合部分を含むゴムを含有するタルク/PBC3/EPDM1の試料ではゴム成分がタルク表面を一部被覆するためタルクの核剤効果が減ぜられ125.5℃に低下していることが明らかである。以上の実験結果から非共役2重結合を分子鎖中にもつゴムはタルクと相互作用をしめすことが分かる。スチレン-ブタジエンブロック共重合体水素添加物やスチレン-イソプレンブロック共重合体水素添加物はNMR測定により水添処理が100%でない場合は分子鎖中に非共役二重結合が残存するため同様の効果が認められた。

【0059】表7には、プロピレンブロック共重合体中のエチレン-プロピレンランダム共重合体成分のエチレン含量を変えたときの実施例15～17と比較例5を示す。実施例15～17においてはポリプロピレン成分の組成比が等しくなるように調整してある。比較例5に示すようにエチレン-プロピレンランダム共重合体成分のエチレン含量が31重量%と過大になると曲げ弾性率と低温衝撃強度のバランスが悪くなり適度のエチレン含量域が存在することを示している。エチレン-プロピレンランダム共重合体成分のエチレン含量が多くなると低温*

*特性のよいゴムとなるが、反面、ポリプロピレンとの相溶性が劣りゴムの分散性が低下する。このため低温特性の劣る組成物しか得られない。

【0060】

【発明の効果】本発明の組成物は成分中のエチレン- α -オレフィン-非共役ジエン共重合体ゴムがタルクと特異的に結合を持つことを利用し、組成物中のタルクとポリプロピレンの界面に当該ゴムを適切に介在させることでタルクとポリプロピレンの界面力が向上し、衝撃的な変形を受けたときにタルク/ポリプロピレン界面剥離によるクラックの発生を防ぐことが可能になる。さらに低温特性の良好なエチレン- α -オレフィン共重合体ゴムは微分散することで応力集中体として働き、微細なクレーズを多数発生することで衝撃エネルギーを効率的に吸収できる。このため本発明の組成物では曲げ弾性率が実用範囲で高くかつ低温衝撃性の優れたバランス特性を有し、しかもポリプロピレン成分の分子量が低いため熔融時の流動性に優れることから射出成形に優れた組成物である。

【0061】表1 実施例及び比較例に使用したアイソタクチックポリプロピレン及びプロピレンブロック共重合体

【0062】

【表1】

ポリプロピレン成分			常温P-キシレン可溶成分		
	MFR g/10分	タクティシティ mmmm	重量分率 wt%	エチレン含量 wt%	極限粘度 [η]
PP1	66	0.985			
PP2	250	0.985			
PBC1	180	0.977	11.2	25.6	7.6
PBC2	300	0.981	9.7	26	8.3
PBC3	223	0.976	9.5	31	9.4
PBC4	229	0.976	10.4	26	9.2
PBC5	216	0.976	11	20	9.1

【0063】表2 実施例及び比較例で使用したエチレン- α -オレフィン-非共役ジエン共重合体ゴムおよびエチレン-プロピレン共重合体ゴム

【0064】

【表2】

ラバー成分	ヨウ素価 I ₂ No.	ムーニー粘度 ML1+4 100℃	プロピレン含量 wt%
EPDM1	29	74	40
EPDM2	26	83	43
EPDM3	13	69	41
EPDM4	26	45	43
EPR	0	74	50

【0065】表3 実施例及び比較例で使用したエチレン- α -オレフィン共重合体ゴム

※【0066】

【表3】

	C8含量 wt%	C4/C3/C2 wt%比	スチレン量 wt%	MFR g/10分、230℃
EOR1	32			2
EOR2	32			1
PBM1		13/86/1		8
PBM2		26/74/0		6
SEBS			13	8.7
SEPS			65	0.5

【0067】表4 実施例1～7

【0068】

【表4】

※

	実施例						
No.	1	2	3	4	5	6	7
PP1	32	32	32	32			32
PP2					11.3	11.3	
PBC1	24	24	24	24	39.5	39.5	24
EPDM1	12		6				6
EPDM2					5.9	5.9	
EPDM3							
EPDM4		12		6			
EPR							
EOR1					17.6	17.6	
EOR2	12	12	18	18			6
PBM1					5.7		
PBM2						5.7	
SEBS							9.6
SEPS							2.4
タルク	20	20	20	20	20	20	20
FM(MPa)	1163	1355	1266	1377	1261	1163	1182
Izod(J/m, -30°C)	117.9	98.4	110	117.7	99	105.2	116.4

【0069】表5 実施例8～14

* 【表5】

【0070】

*

	実施例						
No.	8	9	10	11	12	13	14
PP1	32	32	32	32	32	32	32
PP2							
PBC1	24	24	24	24	24	24	24
EPDM1	7.2	8.4	9.6	3	3.6	4.2	4.8
EPDM2							
EPDM3							
EPDM4							
EPR							
EOR1							
EOR2	7.2	8.4	9.6	9	10.8	12.6	14.4
PBM1							
PBM2							
SEBS	7.68	5.76	3.84	9.6	7.68	5.76	3.84
SEPS	1.92	1.44	0.96	2.4	1.92	1.44	0.96
タルク	20	20	20	20	20	20	20
FM(MPa)	1096	1179	1099	1209	1209	1212	1247
Izod(J/m, -30°C)	122.4	118.5	106.4	120.6	120.8	110.5	110.5

【0071】表6 比較例1～4

【0072】

【表6】

No.	比較例			
	1	2	3	4
PP1	32	32	32	32
PP2				
PBC1	24	24	24	24
EPDM1	24			
EPDM2				
EPDM3				12
EPDM4				
EPR			12	
EOR1				
EOR2		24	12	12
PBM1				
PBM2				
SEBS				
SEPS				
タルク	20	20	20	20
FM(MPa)	974	1511	1501	1207
Izod(J/m, -30°C)	98.1	89.2	84.8	88.1

【0073】表7 実施例15～17及び比較例5

【0074】

【表7】

組成	常温P-Xy可溶分 C2含量(wt%)	実施例 15	実施例 16	実施例 17	比較例 5
PP2			5.2	8.2	
PBC2	31	60			60
PBC3	26		54.8		
PBC4	20			51.8	
EPDM4		5	5	5	
EOR1		15	15	15	20
タルク		20	20	20	20
FM(Mpa)		1319	1437	1567	1349
Izod(J/m, -30°C)		109	87.3	65.9	94.1

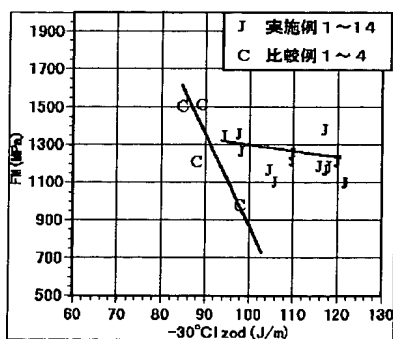
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の表4、5及び6の実施例1～14と比較例1～4の曲げ弾性率と-30°C Izod強度の関係を示すグラフである。

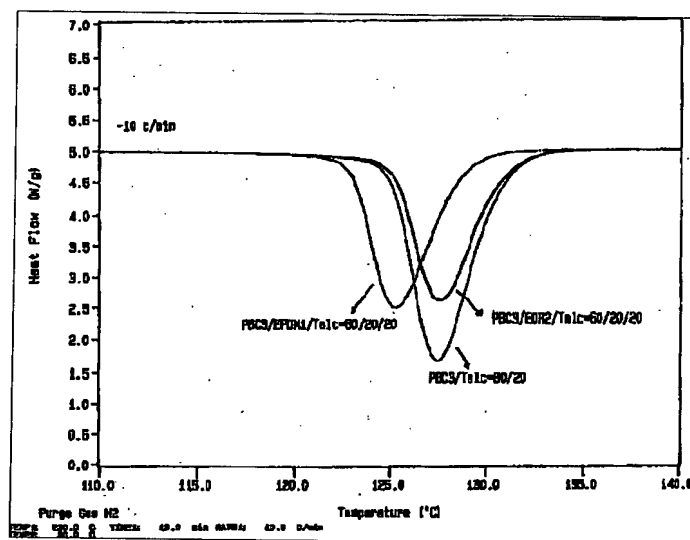
* 【図2】DSC測定による本発明のエチレン- α -オレフィン-非共役ジエン共重合体ゴムとタルクの相互作用を示す。

*

【図1】



【図 2】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷

識別記号

F I

テーマコード (参考)

(C O 8 L 53/00

23:12

23:16

23:08)

(C O 8 L 53/00

23:16

53:02

23:08)

(C O 8 L 53/00

23:16

23:14

23:08)